PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-265083

(43)Date of publication of application: 23.10.1989

(51)Int.CI.

C07C 69/98 C07C 68/06 // 8013 23/14 801J 31/12 C078 61/00

(21)Application number : 63-092662

(71)Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing :

16,04,1988

(72)Inventor: KISO YOSHIHISA

(54) METHOD FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATE COMPOUND

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound in high yield and selectively, by reacting a phenol compound with a dialiphatic carbonate, etc., in the presence of a specific tin compound used as a catalyst.

CONSTITUTION: A compound expressed by formula I [Ar is aromatic compound residue, (substituted)benzene, etc.) is reacted with a compound expressed by formula II (FI) is monovalent aliphatic hydrocarbon) or a compound (e.g., phenylmethylcarbonate) expressed by formula III using SnO and/or tin compound expressed by formula IV (X and Y are OH, SCN, OR', etc.: R is sikyl or aryl) as a catalyst to provide the aromatic carbonate compound selected from an alighatic aromatic carbonate, diaromatic carbonate and mixture thereof.

300H

:

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(Date of registration)

[Mumber of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出職公開

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-265063

Mint. Cl. *

識別記号

庁内察理番号

⑩公開 平成 1 年(1989)10月23日

89/98 C 87 C

Z-6917-4H A-6917-4H

88/06 23/14 31/12 # 8 01 J

Z-8017-4G

81/00 300 0 97 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全8頁)

の発明の名称

一芳香族カーボネート化合物を製造する方法

類 昭63-92662 **0**#

(2) EE 類 昭63(1988) 4月16日

60発 明 客 * 蒙 链 久

山口県玖珂都和木町和木 6 丁目 1 番 2 号 三并石油化学工

業株式会社四

OH: 853 三并石油化学工業株式 東京都千代田区麓が開3丁目2番5号

4

像代 選 人

弁理士 鈴木 都男

外目名

235 SHO WE

1、 発明の名称

労馬族カーボネート化合物を製造する方法

- 2. 特許請求の顧問
- (E) フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネート または脂肪族芳香族カーボネートを反応させ て、脂肪疾苦香辣カーボネーと、シ芳香株カー ボネートおよびされらの混合物から選択される 芳香務カーギーネート化合物を製造する方法に おいて、絵綴として、Sost および/または、

{武中、名および?は同一かまたは異なって OH, SCN . OR' . OCON' (第1年アルヤル祭。ア リール器)またはハロゲン原子を示すが、X8 よびとが共にアルコキシであることはなく。色 はアルキルまだはアリール様である」で表わざ。 れる綴化合物を使用することを特徴とする方

- (2) 前記反応が、150乃至320℃の温度条件 のもとに行われる請求項(1) 記載の方法。
- (3) フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネート または脂肪族芳香族カーボネートとのモル比が 5:1万至1:5である諸東塔(1) 記載の方
- (4) 触媒適度が、フェノール化合物に対して8.2 モル外乃至10~モル%である請求項(1) 記載 の方法。
- (5) フェノール化合物がフェノールである請求項 (1) 記載の方法、
- (8) ジ酸酸酶カーボネートがジメチルカーガネー とである請求項(1) 記載の方法、
- (7) 脂肪接着養 放力・ボネートがメチルフェニル カーボネートである諸東南(1) 記載の方法、
- (8) 請求項(日) 記載の方法によって製造された勝 筋技者香族カーボネート、または脂肪族芳香族 カーボネートとジ芳養族カーボネートの混合物 を、更に触媒の存在下に加熱するごとを特徴と

するジ素養族カーボネートの製造方法。

3. 我们的背部在影明

(産業上の利用分野)

本発明は、芳香族カーボネート化合物を製造する方法に関するものであり、より詳細には、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族方を核カーボネートを、行定の陽系化合物から成る触媒の存在下に反応させることによって高い非承および高い選択率で、しかも精質が容易な芳香族カーボネート化合物を製造する方法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

フェノール化合物と、ジ脂肪酸カーポネートまたは粉肪線芳香酸カーボネートを反応させて、脂肪酸芳香酸カーボネート、ジ育香酸カーボネートまたほこれらの混合物から成る芳香酸カーボネートを製造することはよく知られており、この反応は、次の式によって表わされる。

8000:8 + ArON 22 ROCO.Ar + ROB -- (1)

TH 4.

例えば、特別的51-105032号公報には、ルイス機およびルイス機を形成し得る金銭化合物および液積金銭化合物が記載されており、好ましい例として、5m3。(8はハロゲン、アセトキシ、アルコキン、アリールオキシ)が例示されている。また、特別的54-48733号公領には、終ーハロゲン結合をもたない。ま、

(武中、平は 9008 株、08基または 08 株、 R* および R* は例一または異なる與素原子数1 乃至 1 2 のアルキル基、炭素原子数6 乃至1 2 のアリール基、炭素原子数7 乃至1 2 のアルキルアリール基であり、メは1 一 3 の登数) で表わされる自機機能級が、特別組 5 4 - 5 3 0 2 3 号公報には、式

R. .. Sa (88") . . .

(武中、R. R)は炭素水素基、8は9万至2の数 数)で表われされる湯アルコキサイドが、精滞報 80-189444号公報には、式、

ぎたは

ところが、上記仮信の内、(1) 及び(2) の版節は、下記に用す事務定数 8、及び 8、が低く平衡が原料系に対容っており、かつ反応速度も遅いため、 8000,4m及び **800,4m の収率が非常に低いたいう欠点を有している。

$$X_{n} = \frac{\left(ArOCO_{n}Ar\right) \left(ArOS\right)}{\left(BOCO_{n}Ar\right) \left(ArOS\right)}$$

そこで、この反応系における資車を向上させる ために好適な触媒を検索する試みが勤多くなされ

(式中、日、日、日)は液素水素器)で表わされるポリマー性操化合物が、特開昭60-169445号公報には、武

(武中) 和は炭化水素基、または炭化水素オキン量) で表わされる腐化合物が、また特階報52-277345等公物には、次

しかしながら、従来知られた新紀の難化合物

は、反応系における収率はある程度向上するが、 総線としての活性が不十分で、反応液が着色し易 いという欠点があり、従って、生成物の精製が樹 様になるという問題点があった。

登って、本発明の目的は、十分な活性を有する 触線を使用して、抑記のような欠点がなく。しか も高超率で、短時間に芳香族ガーボネートを製造 する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、照記の目的を達成するためになされたものであり、フェノール化合物と、ジ腺筋族カーボネートまたは脂肪族芳彦族カーボネートとの 設定を特定の器化合物の存在下で行うことを特徴 とするものである。

すなわら、本発明によれば、フェノール化合物 と、少能筋能カーボネートまたは脂肪液芳香族カ ーボネートを促促させて、脂肪族芳香族カーボネ ート、ジ芳香飲カーボネートおよびこれらの混合 物から選択される芳香酸カーボーネート化合物を 製造する万法において、触媒として、5n0 および

させるに際し、触線としてSeG および/または

(成中、X、YおよびRは前記の通り)で表わされる異化合物を使用することにより、従来知られている反応機器に比較して高数率および高速収率で、しかも特別の容易な方合放力一ポネートを製造することができるという新たな知見に基づくものである。

(好適懲得の説明)

フェノール化合物

本発明におけるフェノール化合物とは、

一般式(1)

で表わされるものであり、おは芳香族社会物残な を表わし、選携または無選携のペンゼン環。ナラ タレン環。アントラセン環およびテトラリン環等 を表わす。 /またほ。

便に、本発明によれば、上記方法によって製造された脂肪族芳香族カーボネート、または脂肪族芳香族カーボネートの提合物を、更に触媒の存在下に加熱することによってシガ香族カーボネートを製造する方法が提供される。

(作用)

本発明は、フェノール化合物と、ジ脂肪族カー ボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応

様体的には、フェノール、o, m、pークレゾール、o, m、pークロロフェノール、o, m。
pーエチルフェノール、o, m。pー(イソ)プロピルフェノール、o, m。pーフェノキシフェノール。o, m, pーフェノール。o, m。pーメトキシフェノール、o, m。pーエトロフェノール。2、6ージメチルフェノール。3、4ージメチルフェノール、2、6ージブチルフェノール、aー、ナフトール、3・ナフトール、カーナフトール、の一アントロールを概率することができ、中でも、フェノールが最も許ましく使用できる。

2篇版版及一样4一上

本発明にお行るジ脂肪能力ーポネートは、 一般式 [N]

(式中、8 は…傷の臓筋熱線化水素器である) で覆わされるものであり、より詳細には、8 は、 許ましくは、アルキル基およびシクロアルキル係 であって、2つの8*同士が連結していてもよく、 アルキル基としては、提素菓子数が、1万至12 の直鎖アルキル等および分核アルキル様であり、 個えば、メチル器、エチル器、プロビル基、イソ プロビル器、アチル器、もsrtープチル器、ベンチル器、基本ベンチル様、ヘキシル基、ヘブチル 器、およびオクチル基等が挙げられ、シクロアル キル器としては、環膜素原子数が4万至7のも の、例えば、シクロアチル基、シクロベンチル 器、およびシクロヘキシル基、シクロベンチル 器、およびシタロヘブチル基が網示され、選に、 2つの8*同士が機器しているものとして、エチレン器が興ポされる。

上記式 (n) で扱わされる化合物として具体的には、シメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジンクロペキシルカーボネート、ジャンジルカーボネート、ジノルマルオクチルカーボネート、ジイソプロビルカーボネート、エチレンカーボネート等が

ートは、式 Ar-B-C-D-Ar (Ar は簡記式 [1] と綴じ) で表わされ、異体的には、ジフェニルカーボネート、ジ (メチルフェニル) カーボネート、ジ (ジメチルフェニル) カーボネート、ジ (ジメチルフェニル) カーボネート、ジナフチルカーボネートが掲示される。

8ê....38

发展形式器好名触媒は、Sed および/または

 選択され、なかでもジメチルカーボネートが好き しく使用される。

脂肪族対番族カーボネート

本預明における脂肪族芳香族カーガネートは、 一般式 [M]

て表わされるもので、かほ前紀式 (1) と同じ、また、B は前紀式 (B) と同じであり、異体的には、フェニルメチルカーボネート、フェニルエチルカーボネート、ファニルンクロヘキシルカーボネート、トリルメチルカーボネート等が挙げられ、なかでもフェニルメチルカーボネートが好ましく使用される。

万香原为一水本一上化合物

本発明における生成物である芳香酸カーボネート化合物とは、脂肪酸芳香族カーボネート、シ芳香酸カーボネートおよびこれらの混合物から選択されるものであり、このうち、シ芳香族カーボネ

(R = 8u, X = NCS . Y = OPh) , j (R = 8u . X = Cl . X = KCS . Y = 8CN s) , k (R = 8u . X = Cl . Y = CN sPh) , i (R = 8u . X = 8Au . Y = OAc) . m (R = 8t . X = Cl . Y = Cl) . m (R = 8t . X = Cl . Y = Cl) . m (R = 8t . X = Cl . Y = Cl) . m (R = 8t . X = Cl . Y = Cl) . m (R = 8t . X = Cl . Y = Cl) . m (R = 8t . X = Cl . Y = Cl) . m (R = 8t . X = Cl . Y = Cl) . m (R = Ph . X = Cl . Y = Cl) . m (R = Ph . X = Cl . Y = Cl) . m (R = Rt . X = Cl . Y = Cl) . m (R = Ph . X = Cl . Y = Cl) . m (R = Rt . X = Cl . Y = Cl) . m (R = Rt . X = Cl . Y = Cl . X = C

これらの整螺は、単独で銀翔することによって も十分に優れた整螺作用を示すものであるが、2 以上の整線を併用してもよい。

触媒の使用強は、一般に触媒盤といわれる機であり、フェノール化合物と、脂肪接等資質カーボネートのエステル変換反応を軽媒するのに有効な磁であって、フェノール化合物の最に対して10 乃至10 **モル米、許ましくは9.2 乃至10 **モル米の銀で使用される。

本発明における特定の選化合物を反応触媒とし で用いることにより、フェノール化合物と、ジ脂 筋族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネー トの反応器度は、30万至370でという広い範 館での反応が可能であり、特に150万至320 での範囲において、高収率、かつ高選損率で目的 生成物である芳香族カーボネート化合物を製造す ることができる。

特別第54-63023号公報には、芳香族カーボネートの製造方法において、皮肌を20万至300℃の温度範囲で行うことが開かされている。この温度範囲の開示は、本発明の反応温度を一発示唆するものであるが、該公務記載の発明においては、反応温度が高過ぎると、触媒の失活や、生成したカーボネートの分解をもたらずから好ましくないという認識がなされており、好ましい温度として250℃以下の温度が推奨され、更に実際に挙げられている実施機においては、いずれも200℃以下の温度での反応が行われている

このような事業からも、本発明において30乃 至370でという低い過度額辨において反応が可 能であるということは強くべきことである。前途

は以〔日〕と何じ〕が謝生したり、原料の夕期時 後カーボネートをたは脂肪族芳香族カーボネート が分解するため、芳香族カーボネートの選択率が 低下する欠点があった。本発明の触線を使用した 場合、反応温度が高くても目的物の選択率が高 く、質に反応激の者色も少なく。均一液であり、 芳香族カーボネートの精製も容易であるという特 徴がある。

本発明における、フェノール化合物と、ジ脂肪 鉄カーボネートまたは脂肪株芳香族カーボネート の反応は、そル比がち:ト乃至1:5で行われる が、等そル比近辺での反応が好適に行われ、目的 物の選択性が高く、反応装置体務当りの生産速度 (STY)の高い芳香族カーボネート化合物を得 ることができる。

芳香機カーボネートの収率を利上させるため に、生成した月〇日を投充系外に除去しながら投 認を行うことで平衡を生液物系にずらすという従 来の方法は、本発明の方法においても適用するこ とができる。しかしながら、このような場合で

のごとく。目的とする反応(1) ~ (2) で芳香族カ 一ボネート化会物を得る場合、原来の技術では浸 部の非衡定数 Ko、 W。が続く。かつ風路速度が 低いため、収率が低いという欠点を有していた。 本発明者は、これを改良すべく研究した結果、競 くべきことに平衡定数 8. 。 3. が100で程度 では非常に低いのに対し、反応温度を上げていく と、これと共に急激に増大し、150万至320 でという高い温度条件での反応の場合に、高い収 率および高い選択率でしかも短い反応時間で高品 質の汚香籐カーボネートが得られることが開期し た。更にこのような高温条件下では、少数の触媒 盤で芳香族カーポネート化合物が高い収率で得ら れる、触媒器が少量でしから短い反応時限で目的 生成物が傷られるため、副反応も少なく、優れた 品質の目的物が得られるというメリットもある。 前述の特別昭54-63023号公徽に示されて いるが何く今までの触躍は反応温度を高くする と、目的とする芳香版カーポネート化合物以外に エーテル化合物であるArOR (Arは式 [1], B'

も、本発明においては、従来技術に比較して疫節 系における平衡定数 N. . N. が高いために、蒸 開等の方法によってROHを除去する場合に、段 数が少なくて済み、一般効率的な収率の向上を 器ることができる、また蒸留の際、蒸料として WeDCO: Neを使用した場合は、WeONとWeDCO: Net N 締し、この共豫離合物を蒸留塔で分離して#efflの みを録去すると、芳香醛カーボネートの程率が増 加するが、この場合平衡定数 8. . 8。が大きい ことにより、808の鑑度が高くなるため、80 日の展開除去が容易となり、装置費や用償費が安 くなるという経済上のメリットをも有することに なる。更に、ROBの舞芸を行う場合に、災米技 衛と同様に、反応系にベンゼンやヘブタン等の共 海朔を加えて、80日との共盛物として除去する 方法によっても、一般効果的なRO目の除去が可 继红 位名。

本発明における反応時間は、2分力差10時間、好ましくは10分力至3時間であり、平均して8月至24時間の反応時間を要する数米力法と

は、この点においても経済的に優れている。

本発明においては、請求項(1) 記載の方法によって生成した動筋接着系統カーボネート、または 動筋接著書級カーボネートとが著書級カーボネートの混合物を、更に触媒の存在下に加熱すること によっても、少芳香族カーボネートを製造するこ とができる。

この場合の触線は、その前段の反応で使用した 触線と同一のものを用いてもよいが、前記例示し た触線の範囲であれば、異なるものを用いてもよ

この反応は前述の反応式(3) で果されるものであって。反応温度は、50乃至370℃、軒ましくは150乃至320℃であり、圧力は、加圧、常圧、減圧、共に可能であるが、減圧下で生成するが能抗族カーボネートを反応条件に除去しながら行うことが好ましい。

(発用の分異)

このように本発明によれば、フェノール化合物 と、少額筋疲カーボネートまたは脂肪族芳香族カ

は 12.46%で、フェノール基準のフェニルメチルカーボネート(PMC)の収率は 12.44%、アニソールは0.42%、PMCの選択率は36.5%であった。

突縮倒 2~8

反応温度および原料、触媒の使用量を変えた以外は実施例しと同様に行った、結果を表しに示す。

実施器 9~12

実施例1において、触媒および反応温度を表し の如く変えた以外は同様に行った、結果を表しに 原す、反応液はいずれも無色乃至わずかに関係色 の物一な液であった。

抽較網 i

触線として、SnC1。を用い、反応温度を280 でとした以外は、実施機1と開発に行った。結果 を若1に示す。反応被は関色で無色の状態物が生 成した。 一市ネートとの版店を、3m8 および/または

(式中、 X、 Y および R は前記に同じ) で表わされる鋼化台物からなる活性の高い触媒の存在下に行うことにより、高度率、高速程率で、しかも反応施に特性しないために、特別が容易な方を抜カーポネートの製造力法を提供することができる。 (実施側)

以下、実施側に基づいて本発明を詳細に説明す

•

実施例よ

フェノール 0.11モル、ジメチルカーボネート (DMC) 0.11モル、ジ 8.023n0So 8n (OH) 0.013 を50s1オートクレーブに入れ、265でで30分組終した。反応後、反応液はわずかに最色がかった無色に近い均一な液であった、ガスクロマトグラフィーで分析した結準、フェノールの転化率

	\$\$ \$1		数 深		泛定条件	生癌物の報率(フォノール 算像、質)			7£/~%	PMC+ BPC20
	74/-\$	BMC	化合物	g	℃/ht	7:2-\$	P#C	88C.,	经化事务	選択率(%)
英編例:	9. H	0, 11	(31°fta "SnØSm"fka» (910)	8.91	265/0.5	Ü. 42	12.84	8	12.46	96.8
2	a. 11	0,31	C1^8u_Sn0Sn*Bu_ (010)	9.61	280/0.5	Đ	5,32	6	\$.32	190
3	0. H	9.11	Ct"threSnitSu"thre (Ott)	9.81	225/9.5	0.19	8.92	6	7, 10	97.3
4	8. LL	0.11	C1*8s 2Sn0Sn*8e2 (0H)	0.01	250/0.5	0.11	17.70	8	11.81	39. 1
8	8.11	0.11	C1"Su ₂ Sn0Su*Su ₂ (0H)	9.01	280/0.5	1.11	14.94	8	16.05	33. 1
8	0.11	8. 11	C1°8u=Sn0En"Bu= (01)	901	298/0.5	1.13	15.16	1.28	20.33	88, 6
7	9. 11	-8, 11	C1"Be ₃ SnOSe"Bu ₃ (NII)	9,01	393/0.5	7.80	14.12	3. 61	32,98	53.9
8	9. 11	8, 85	C) "Se zSeOSo"Buz (SN)	0.01	283/0.5	1.34	7.75	8	9.03	85.3
9.	9, 11.	.8.11	Soft	0.81	250/0.5	0.16	12, 52	8.70	(3.38	38.8
10	0.11	8.13	CI*Bu ₂ SnOSn*Bu ₂ CI	8.88	250/0.5	0.16	12. 76	8.52	\$3.38	99.3
li	V. 11	8.TI	(NCS) "Bus SadSa"Bus (OCH) ,	0.01	250/0.5	9, 10	12, 78	8, 38	13.18	99.2
12	0.11	ñ. 11	(CII,CO2) *Ibr2Se0Ser*Bu, (OCCH) ;	0.83	250/0.5	\$.11	11.58	9	11.71	99.1
124069[1	9. 51	0.33	Soli .	a. 01	280/0.5	4: 88	16.82	8	15.78	68.5

11 別的エジフェニルカーボネード

多線網工品

フェエルメチルカーボネートでも年せん。 Si "SaySnS"Say(08) 8.81g を200℃、1時間オ ートクレーブ中で細熱した、反応液をガスクロマ トグラフィーで分析した結果、ジフェニルカーボ ネートが1、8 ミリモルおよびジメチルカーボネー トがにあるりそル生成した。

特許出職人 三并石油 化学工業株式会社

我一理: 弁理士

推理生 133 \mathfrak{A} 手 統 初 正 糖(6条)

照物多3年 5月18日

小 川 邦 夫 毅 特許行發官

5. 事件の褒示

限和63年特許辦節 32662号

2. 発明の名称

芳香族カーボネート化合物を製造する方法

3. 雑田をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区圏が第三下日2番5号 (588) 三井石油化学工業株式会社

理 住所 4. 10 ₹ 105

£ 2.

ŒM (8881) 奔渡士

粗绝理由骚知の目付



- ・ 補正の対象 明報家の発明の詳細な説明の標
- 7、福正の内容

M.E.